

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**FORMATION OF P-TYPE GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND  
SEMICONDUCTOR CRYSTAL**

Patent Number: JP3218625  
Publication date: 1991-09-26  
Inventor(s): AKASAKI ISAMU; others:  
Applicant(s): UNIV NAGOYA  
Requested Patent: ☐ JP3218625  
Application JP19900002614 19900111  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/263; H01L21/205  
EC Classification:  
Equivalents: JP2500319B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To enable a crystal comprising  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_1\text{-yIn}_y\text{N}$  to be formed by irradiating a specific gallium nitride base compound semiconductor crystal with an electron beam.

**CONSTITUTION:**A single crystal layer (n type  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ) 2 comprising  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_1\text{-yIn}_y\text{N}$  intentionally including no impurity at all is formed on a sapphire substrate 1 next, another single crystal layer 3 comprising  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_1\text{-yIn}_y\text{N}$  including an acceptor e.g. Mg is formed. Later, after irradiating the Mg added layer 3 with an electron beam at low rate, a part of the layer 3 is removed by reactive ion etching process, etc., to expose n-type  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_1\text{-yIn}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ) layers. Next, metallic electrodes 4A, 4B are formed on respective single crystal layers 3, 2 and then lead wires 5A, 5B are connected respective to the metallic electrodes 4A, 4B to form a light emitting diode. Through these procedures, a crystal comprising p type  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_1\text{-yIn}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ) can be formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

第2500319号

(45) 発行日 平成8年(1996)5月29日

(24) 登録日 平成8年(1996)3月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/263			H01L 21/263	
21/205			21/205	
33/00			33/00	C

請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号	特願平2-2614	(73) 特許権者	999999999 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
(22) 出願日	平成2年(1990)1月11日	(72) 発明者	赤崎 勇 愛知県名古屋市天白区天白町平針黒石 2845-256 名大平針宿舍A-112
(65) 公開番号	特開平3-218625	(72) 発明者	天野 浩 愛知県名古屋市名東区神丘町2丁目21 紅ヶ丘東団地25号楼505号室
(43) 公開日	平成3年(1991)9月26日	(72) 発明者	鬼頭 雅弘 愛知県名古屋市中川区丹後町1-45
		(74) 代理人	弁理士 杉村 曉秀 (外5名)
		審査官	加藤 浩一

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 p形窒化ガリウム系化合物半導体結晶の作製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム (Mg)、或いは炭素 (C) の何れかより成るアクセプタ不純物を添加した

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる窒化ガリウム系化合物半導体結晶に3~30kVの加速電圧で電子線照射処理を行い、添加したアクセプタ不純物を活性化させたp型窒化ガリウム系化合物半導体

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ :

但し、 $0 < x < 1, 0 < y < 1$

であって、添加したアクセプタ不純物濃度が $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3} \sim 1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の範囲内である結晶を得ることを特徴とする半導体結晶の作製方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はp形伝導性を有する

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる窒化ガリウム系化合物半導体結晶の作製方法に関するものであり、特に成長したままの状態で高抵抗であるMg或いはCが添加された

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

を電子線照射処理することにより、添加したMg或いはCを活性化させ、

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

のp形化を可能とする半導体の作製方法に関するものである。

(従来の技術)

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1$ )

よりなる結晶の気相成長法、分子線法、高圧融液法など様々な方法により作製が行われている。このうち分子線法により作製された

R007480

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1$ )

の結晶は、低温、高真空化で結晶作製を行う必要があるためNの供給量が少なくなり化学量論的組成からのずれが大きくなる。即ち作製された

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  結晶においてGa或いはAl或いはInに対するNの量が少なくなるため、故意に不純物を添加していない結晶は金属に近いn形伝導性を示し、アクセプタ不純物を添加しても故意に不純物を添加しない結晶と殆ど変わらない伝導性を示す。

気相成長法によれば、分子線法と比較してより自由電子濃度の少ない結晶の作製が可能である。しかし、アクセプタ不純物を添加しても高抵抗化するのみでp形伝導性を示す結晶を作製することは従来不可能であった。p形伝導性を示す結晶が得られたという報告は現在までわずかに一件、R. Madar等が高压融液法により作製したものに限られる (Journal of Crystal Growth, 31巻, 1975年, 197~203頁)。R. Madar等が作製した結晶は多結晶であり、また高压融液法を用いているためp-n接合を用いた発光素子への応用は極めて難しい。従って、高品質単結晶の作製が可能であり、また膜厚制御性に優れる気相成長法によるp形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の結晶の作製が望まれていた。

本発明の目的は、量産性および膜厚制御性に優れる有機金属化合物気相成長法を用いて作製された、Mg、Zn或いはCなどのアクセプタ不純物が添加された

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の結晶を短時間で低速電子線処理することにより高効率可視短波長発光素子或いは近紫外線発光素子作製に必須であるp形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の結晶の作製を可能とする方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の目的とする所は、マグネシウム (Mg)、或いは炭素 (C) の何れかにより成るアクセプタ不純物を添加した

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる窒化ガリウム系化合物半導体結晶に3~30kVの加速電圧で電子線照射処理を行い、添加したアクセプタ不純物を活性化させたp型窒化ガリウム系化合物半導体

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ :

但し、 $0 < x < 1, 0 < y < 1$

であって、添加したアクセプタ不純物濃度が $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3} \sim 1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の範囲内である結晶を得ることを特徴とする半導体結晶の作製方法を提供することにある。

(作 用)

本発明の発明者らは、気相成長法、特に原料として有機金属化合物を用いた有機金属化合物気相成長法によりp形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の単結晶を得るべくアクセプタ不純物の種類或は添加方法、および得られた結晶中のアクセプタ不純物を活性化するための処理方法を種々研究して、上記発明を完成した。本発明の方法のように、Mg及びCの何れかのアクセプタ不純物が添加された

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の単結晶を低速電子線照射処理することにより、添加されたアクセプタ不純物は活性化し、気相成長したままの状態では高抵抗であった

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の単結晶は低抵抗p形となる。本発明のp形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の単結晶作製方法をp-n接合発光素子作製に応用することにより、従来の方法により作製された発光素子と比較してきわめて高効率である可視短波長発光素子の作製が可能となった。また、バンド端近傍の発光を利用した高効率紫外線発光素子の実現を可能とした。

(実施例)

以下、本発明によるp形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる窒化ガリウム系化合物半導体単結晶の作製方法の実施例を説明する。なお、図示し且つ以下に説明する実施例は、本発明の方法を例示するに過ぎず、本発明を限定するものではない。

Mg又はCのアクセプタ不純物を添加した

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる単結晶作製は通常の横型有機金属化合物成長装置を用いた。成長手順を以下に示す。まず結晶成長用基板、例えばサファイアを結晶成長部に設置したのち水素中で高温、1150℃程度に保持し基板表面に付着した炭化水素系不純物を除去する。しかるのち基板を600℃程度まで降温し、トリメチルアルミニウム (TMA) およびアンモニアを成長装置内に導入し、基板と

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の緩衝層として窒化アルミニウムを約50nm程度堆積する。その後TMAの供給のみを止め、基板温度を1030℃程度まで昇温する。次にMgが添加された

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

の結晶を作製する場合は、TMA、トリメチルガリウム (TMG)、トリメチルインジウム (TMI) およびビスシクロペンタジエニルマグネシウムを所定量供給する。

Mg原料としてビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムを用いる場合も同様である。

またCを添加した

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる結晶を作製する場合にはアセチレン、プロパンなどのC原料をTMA、TMG、TMIと同時に供給する。

Mg又はCのアクセプタ不純物を添加した

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )

よりなる結晶が所定膜厚を達した後、TMA、TMG、TMIおよ

アクセプタ不純物の原料ガスの供給を止め、降温し、基板温度が600℃以下になったのちにアンモニアの供給を止め、室温程度になったとき成長装置より取り出す。得られたものが

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の式よりなる単結晶であることはX線回折、電子線チャネリングパターンの観察などにより確認した。

次に、得られた

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
よりなる結晶を低速電子線照射処理する。本発明で用いた装置は反射電子線回折装置を改造し、加速電圧30kV以下、エミッション電流0.1mA以下連続可変を可能としたものである。表1に典型的な電子線照射処理条件を示す。

表1 低速電子線照射処理条件

加速電圧	3~30kV
エミッション電流	0.01~0.1mA
スポット径	60 $\mu\text{m}\phi$
試料温度	室温(水冷)
走査面積	~5mm <sup>2</sup>
処理時間	1時間/試料

本発明の効果はフォトルミネッセンス(PL)測定、熱起電力法、およびホール効果により確認した。PL測定の結果によれば伝導帯-アクセプタ準位間に基づく発光強度が2桁程度増大し、低速電子線照射処理によりアクセプタ濃度が増大することが分かった。電子線照射処理した

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の結晶がp形伝導性を示すことを熱起電力法およびホール効果の測定により確かめた。表2に

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の結晶のホール効果の測定結果を示す。成長したままの試料は高低抵抗であり、ホール効果の測定は困難であった。その試料を低速電子線照射処理することにより5桁程度抵抗化し、p形伝導性を示すようになる。この効果は少なくとも室温付近の温度では安定であり、特性の時間変化は見られない。

表2  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )の単結晶の電気的特性(室温)

	成長したままのMg添加 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 結晶	電子線照射処理後添加 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 結晶
抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$> 10^4$	35
正孔濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	—	$2.2 \times 10^{16}$
正孔移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	—	8.3

なお、本発明の効果は電子線加速電圧が3kVにより低いと効果は見られない。また30kVより高いと効果が顕著でなくなる。従って加速電圧は3kV以上30kV以下であることが好ましい。この電子線の加速電圧は

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の式における原子変位に必要な電子線のエネルギーである65kVから260kVと比較してかなり小さい。これは閾値以下のエネルギーを持つ電子線照射でも結晶内で原子変位が生じることを示している。

Mg又はCのアクセプタ不純物を添加した  
 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の結晶において、添加したアクセプタ不純物濃度は $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下では成長したままの試料でもn形伝導性を示し効果は見られない。またその濃度が $1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以上になると結晶性のよい

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の結晶の作製が困難となる。従って添加するアクセプタ濃度は $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ から $1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の範囲内であることが好ましい。

(発明の効果)

本発明によれば、量産性および膜厚制御性に優れる有機金属化合物気相成長法を用いているためp-n接合による発光素子の作製は容易である。第1図に示すように、サファイア基板1上に、故意に不純物を添加しない

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  (n形,  $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の単結晶層2を形成し、次いで本例ではアクセプタとしてMgを添加した

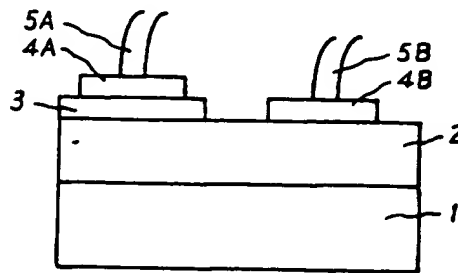
$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )  
の単結晶層3に形成する。しかるのちそのMg添加層3を本発明により低速電子線照射した後、その一部を反応性イオンエッチングなどの方法により除去し、n形 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )層を表出させる。次に表出した単結晶層2および3のそれぞれに金属電極4A, 4Bを形成し、それら各々にリード線5A, 5Bを接続して、発光ダイオードを形成する。第2図に、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )結晶のダイオードの室温での直流、順バイアス、順方向電流10mAで

の発光スペクトル (a) を示す。バンド端近傍の発光が強く明瞭に観測される。これは正孔が p 形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) 単結晶層から n 形  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) 単結晶に注入されたことによる発光であり、p-n 接合が形成されていることを示している。第2図には本発明による低速電子線照射処理をしていない、従来の法により作製された金属 (m) - 絶縁体 (i) - n 形半導体 (n) 構造、いわゆる min 形発光ダイオードからの発光スペクトル (b) も示す。その発光強度は本発明の方法により作製されたものと比較して極めて小さく、本発明の効果は明らかである。

本発明は、量産性、再現性に優れかつ短時間で処理が行われるため生産性が優れており、今後、特に可視短波長発光素子および近紫外線発光素子の実用化にとって必須の技術であって極めて有用である。

【第1図】



## 【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明を利用した p-n 接合形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) 発光ダイオードの概略構成図である。

第2図は、本発明を利用した pn 接合形

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) 発光ダイオードの発光スペクトル (a) 及び比較のため電子線照射処理をしていない従来の min 形発光ダイオードの発光スペクトル (b) を示す比較特性図である。

1……サファイア基板

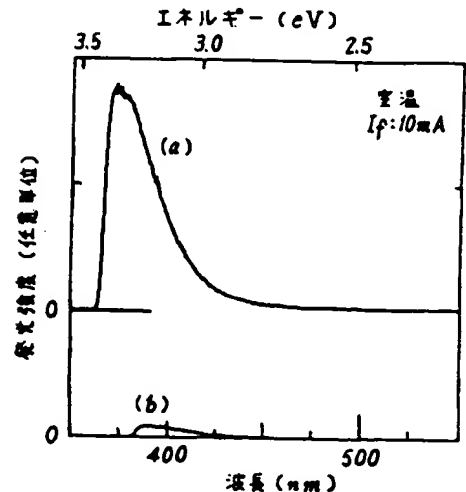
2……故意に不純物を添加していない n 形  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) の単結晶層

3……Mg 添加した低速電子線照射処理された  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) の単結晶層

4A, 4B……電極

5A, 5B……リード線

【第2図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭63-239989 (J P, A)  
 特開 昭59-228776 (J P, A)  
 特開 平2-257678 (J P, A)  
 特開 平2-42770 (J P, A)  
 JOURNAL OF LUMINE  
 SCIENCE 40&41 (1988) P. 121  
 -122  
 JAPANESE JOURNAL O  
 F APPLIED PHYSICS  
 1989 Vol. 28, No. 12 DECE  
 MBER P. L2112-L2114

R007483